

⑤

Int. Cl. 2:

**C 08 G 59/10**⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

D 21 H 3/48

**DEUTSCHES****PATENTAMT****DT 26 16 220 A 1**

⑪

**Offenlegungsschrift 26 16 220**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 16 220.9

⑬

Anmeldetag:

13. 4. 76

⑭

Offenlegungstag:

28. 10. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

14. 4. 75 USA 568066

10. 3. 76 USA 665664

㉓

Bezeichnung:

Kationische wasserlösliche Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate,  
Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

㉔

Anmelder:

Buckman Laboratories, Inc., Memphis, Tenn. (V.St.A.)

㉕

Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.;  
Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae.E.; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;  
Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

㉖

Erfinder:

Buckman, John Dustin; Buckman, Stanley Joseph;  
Mercer, Gerald Dean; Pera, John Dominic; Memphis, Tenn. (V.St.A.)**DT 26 16 220 A 1**

2616220

BUCKMAN LABORATORIES, INC.  
1256 North McLean Boulevard  
Memphis, Tennessee 38108  
USA

8 MÜNCHEN 22  
MAXIMILIANSSTRASSE 43

13. April 1976

P 10 286-50/cc

---

Kationische wasserlösliche Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

---

Die Erfindung betrifft kationische wasserlösliche Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in der Papierindustrie, z.B. zur Verbesserung der Drainage, zur verbesserten Zurückhaltung von Faserabrieb, Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen, Stärke oder Kautschukmaterialien und zur Erhöhung der Festigkeit. Ferner eignen sich die Polykondensate als Kunstharze zur Herstellung elektrisch leitfähiger Papiere, zum Schlichten von Papier und Pappe sowie zum Trennen von Mineralien bei der Erzaufbereitung. Die kationischen Polykondensate der Erfindung eignen sich darüberhinaus als Zusätze zu wässrigen Klebstoffgemischen, als Ausflockungsmittel zur Reinigung von Wasser und zur Behandlung von Abwässern, zur Verbesserung der Färbbarkeit und Farbechtheit von Textilien und zur Erhöhung der Haftung von Wasser- bzw. Feuerfestappreturen auf Geweben. Schließlich eignen sich die kationischen Polykondensate der Erfindung zur Bekämpfung des Algen-, Bakterien- und Pilz-

609844/1073

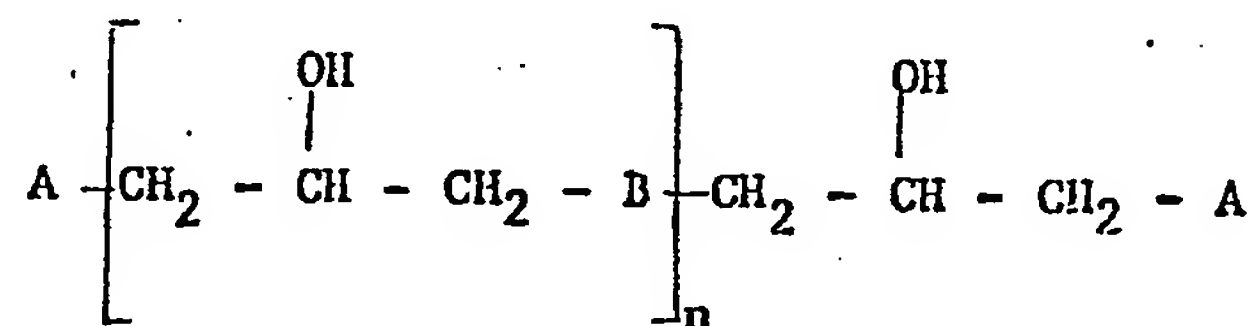
wachstums in Schwimmbädern und in Industriewasser, das z.B. zum Kühlen oder in technischen Verfahren verwendet wird.

Kationische Polymerisate wurden bereits bisher in der Papier- und Textilindustrie sowie zur Wasserbehandlung verwendet, jedoch ließen sich mit ihnen keine vollständig zufriedenstellenden Ergebnisse erzielen. Manche eignen sich zwar als Retentions- und Ausflockungsmittel, besitzen jedoch keine andere Verwendbarkeit. Ionische Polykondensate, die bei der Umsetzung von tertiären Diaminen mit Dihalogenverbindungen entstehen, sind üblicherweise Produkte mit relativ niedrigen Molekulargewichten. Diese Produkte eignen sich zwar zur Bekämpfung von Mikroorganismen, ihre Verwendbarkeit als Ausflockungsmittel ist jedoch beschränkt. Die am vielseitigsten verwendbaren kationischen Polykondensate sind die Polyäthylenimine, die sich je nach der Wahl des Katalysators und durch Verwendung von Vernetzungsmitteln in verschiedenen Molekulargewichtsbereichen herstellen lassen. Die Polyäthylenimine sind allerdings durchwegs keine guten Mikrobiocide. Außerdem ist zur Herstellung der Polyäthylenimine das äußerst giftige monomere Äthylenimin erforderlich, das als Carzinogen bekannt ist, so daß es strengen Handhabungsvorschriften unterliegt.

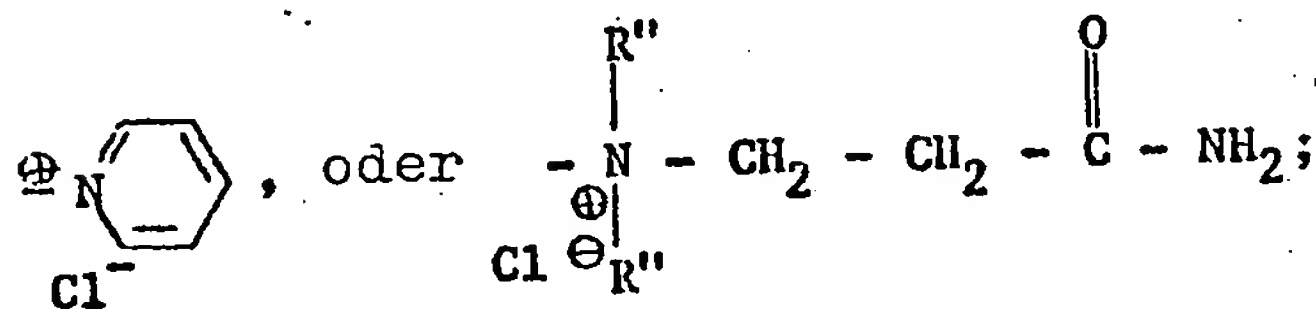
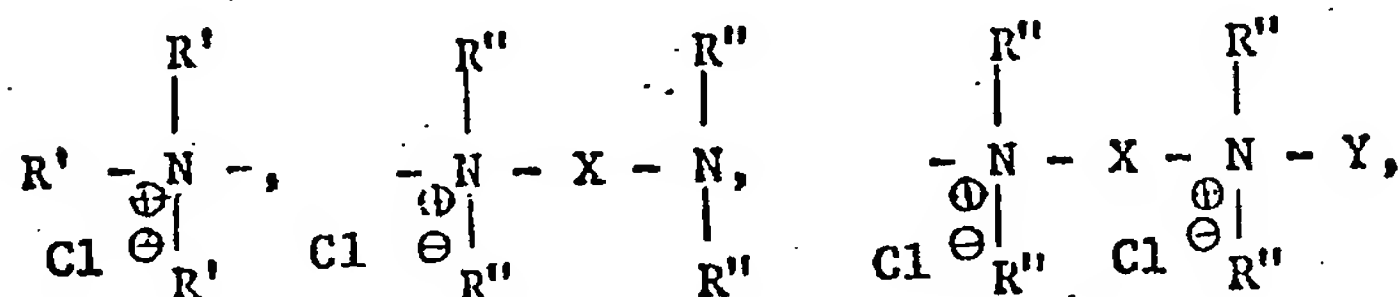
Aufgabe der Erfindung ist es daher, neue kationische wasserlösliche Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate zu schaffen. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, Methoden zur Verbesserung der Drainage und zur erhöhten Zurückhaltung von Abrieb, Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen und Stärke bei der Papierverarbeitung sowie zur Verbesserung der Festigkeit, der Leimung und der elektrischen Leitfähigkeit von Papier und Pappe bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, verbesserte wässrige Klebstoffgemische zu schaffen. Außerdem ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Ausflocken von Verunreinigungen in Wasser und ver-

besserte Behandlungsmethoden für Abwässer bereitzustellen. Eine andere Aufgabe besteht darin, die Färbbarkeit und Farbechtheit von Textilien zu verbessern und die Haftung von Wasser- bzw. Flammfestappreturen auf Geweben zu erhöhen. Schließlich ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Bekämpfung des Algen-, Bakterien- und Pilzwachstums in Schwimmbädern und in Industrieabwässern bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung sind neue kationische wasserlösliche Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate der Strukturformel:



in der n eine ganze Zahl ist, A die Formel:

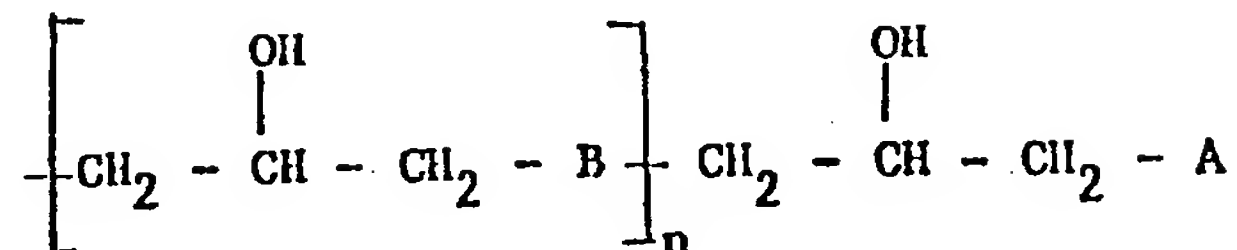


hat,

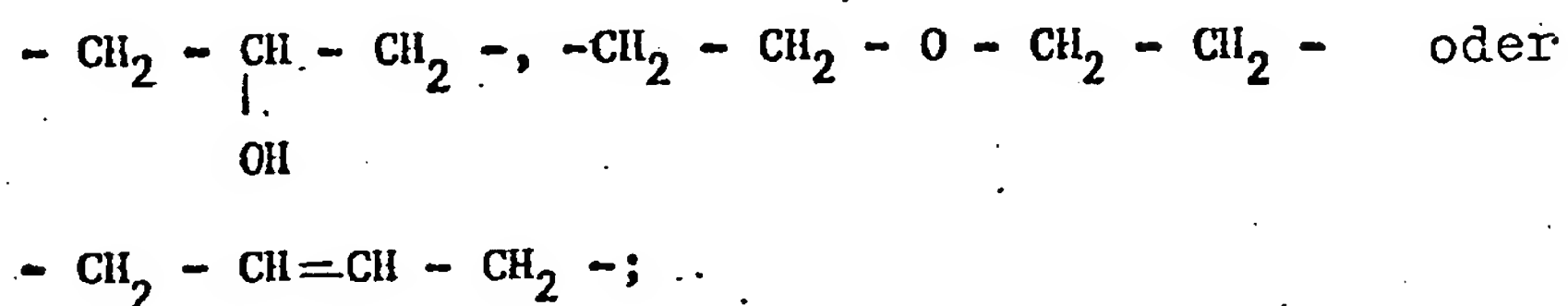
B die Formel  $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{N}- \\ | \\ \text{Cl}^{\ominus} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{N}- \\ | \\ \text{Cl}^{\oplus} \end{array}$  zur Erzielung einer

Verzweigung in der Polymerkette hat,

Y die Formel



hat, X eine Polymethylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist oder die Formel:



hat, und R eine geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und 0 bis 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, eine geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen mit mindestens einem Hydroxyl- oder Chlorsubstituenten, eine alicyclische Gruppe oder eine Alkarylgruppe bedeutet.

Die Reste R' bedeuten jeweils unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen

609844/1073

und 0 bis 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen mit mindestens einem Hydroxylsubstituenten, alicyclische Gruppen, Alkarylgruppen oder Arylgruppen.

R'' stellt eine geradkettige aliphatische Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen dar.

Die erfindungsgemäßen Polykondensate werden in einem Zweistufenverfahren hergestellt. In der ersten Stufe setzt man 1 Mol eines primären Amins mit 2 Mol Epichlorhydrin oder 1 Mol Ammoniak mit 3 Mol Epichlorhydrin zu einem Prekondensat um. Ähnliche Reaktionen sind in der chemischen Literatur unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel beschrieben. Bei Verwendung von Wasser entstehen jedoch nicht die gewünschten Polykondensate und das bei der Reaktion entstehende ionische Chlorid läßt sich nicht mit den erwarteten Produkten korrelieren. Die Reaktion wird daher vorzugsweise in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, wie Methanol, Äthanol, 1-Propanol oder 2-Propanol, durchgeführt. Etwas Wasser kann jedoch in einer Menge vorhanden sein, die vorzugsweise geringer ist als die Menge des organischen Lösungsmittels. Während der Zugabe des ersten Mols Epichlorhydrin zur Aminlösung sollte die Reaktionstemperatur unterhalb  $30^{\circ}\text{C}$  liegen. Im übrigen kann die Reaktion bei Temperaturen von bis zu  $60$  oder  $70^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Mit Ausnahme der niederen Alkylamine erfordern primäre Amine höhere Temperaturen zur Vervollständigung der Reaktion. Bei der Reaktion entsteht als erste Verbindung ein tertiäres Amin, das mindestens zwei 3-Chlor-2-hydroxypropyl-Substituenten aufweist. Da Verbindungen dieser Art mindestens zwei reaktive organische Chloratome und ein tertiäres Stickstoffatom enthalten, reagieren diese Amine mit sich selbst unter Bildung verzweigter polymerer quaternärer Ammoniumverbindungen. Diese Polymerisation erfolgt sogar bei Raumtemperatur und wird beim Erwär-

609844/1073



men des Reaktionsgemischs beschleunigt. Zur Messung der abnehmenden Konzentration an tertiärem Amin bzw. der zunehmenden Chloridionenkonzentration während der Bildung der quaternären Ammoniumverbindung eignen sich übliche analytische Verfahren.

Die aus 1 Mol primärem Amin und 2 Mol Epichlorhydrin oder aus Ammoniak und 3 Mol Epichlorhydrin hergestellten tertiären Amine enthalten mindestens zwei aktive Chloratome und nur ein Stickstoffatom. Mit fortschreitender Quaternisierungsreaktion stehen in dem Prekondensat daher immer noch die Hälfte bis zu Zweidrittel der aktiven Chloratome zur weiteren Reaktion zur Verfügung. Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß dieses Prekondensat mit tertiären Aminen zu wasserlöslichen Polykondensaten mit wertvollen Eigenschaften reagiert.

Setzt man das Prekondensat mit Verbindungen um, die nur ein tertiäres Stickstoffatom enthalten, so erfolgt in der zweiten Stufe keine weitere Polykondensation, da bei der Reaktion eine Umwandlung des endständigen Chlors zu quaternärem Ammoniumchlorid erfolgt. Die zu verwendende Menge an monotertiärem Amin richtet sich nach der Menge des noch verfügbaren organischen Chlors. Wenn ein ditertiäres Amin mit dem Prekondensat umgesetzt wird, werden zwei oder mehrere der Prekondensatmoleküle miteinander verknüpft, falls beide Stickstoffatome des ditertiären Amins quaternisiert sind. Der Verzweigungs- bzw. Vernetzungsgrad kann über die zugesetzte Menge an ditertiärem Amin kontrolliert werden. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von tertiären Stickstoffatomen zu Prekondensatmonomer von 1 oder mehr als 1 erfolgt eine geringere Vernetzung bzw. Verzweigung. Es hat sich gezeigt, daß hochmolekulare Polykondensate bei einem Molverhältnis von ditertiärem Amin zu Bis-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-amin (berechnet als Monomer) von weniger als 0,95 bis 1 entstehen. Dagegen werden bei äquimolaren Verhältnissen

niedermolekulare Polykondensate erhalten. Durch Zusatz eines geringen Molüberschusses von Prekondensat zu diesen niedermolekularen Polykondensaten läßt sich jedoch das Molekulargewicht des Endprodukts erhöhen.

Die Reaktion zwischen dem Prekondensat und den tertiären Aminen wird in wässriger Lösung bei Temperaturen von 50 bis 100°C durchgeführt. Das in der Vorstufenreaktion verwendete alkoholische Lösungsmittel kann im Reaktionsgemisch verbleiben, jedoch werden die besten Produkte dann erhalten, wenn man das Lösungsmittel während der Reaktion abdestilliert.

Bei der Umsetzung von ditertiären Aminen mit dem Prekondensat wird das gewünschte Molekulargewicht erreicht, während noch nicht umgesetzte tertiäre Amingruppen vorhanden sind. Die Polymerisation läuft somit selbst bei Raumtemperatur noch einige Tage ab. Es wurde nun gefunden, daß die Polymerisation bei dem gewünschten Molekulargewicht abgebrochen werden kann, wenn man durch Mineralsäuren ein Salz des nicht umgesetzten tertiären Amins bildet.

Es hat sich gezeigt, daß die Reaktion zwischen dem Prekondensat und einem ditertiären Amin erleichtert wird, wenn die Reaktanten in hoher Konzentration vorhanden sind. Mit fortschreitender Polymerisation und zunehmender Viskosität wird unter weiterem Erhitzen Wasser zugesetzt, bis die gewünschte Viskosität und Konzentration erreicht sind. Die Reaktion wird dadurch abgebrochen, daß man genügend Mineralsäure zusetzt, um das nicht umgesetzte tertiäre Amin vollständig in ein Salz zu überführen.

Spezielle Beispiele für geeignete primäre Amine, tertiäre Amine mit einem tertiären Stickstoffatom und tertiäre Amine mit zwei tertiären Stickstoffatomen sind im folgenden zusammengestellt.



Als primäre Amine, die bei der Umsetzung mit Epichlorhydrin das Prekondensat ergeben, eignen sich z.B. aliphatische, alicyclische und alkyлароматische Amine, die mit Hydroxylgruppen oder Chloratomen substituiert sein können oder gegebenenfalls Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen. Die aliphatischen Gruppen in diesen Aminen können geradkettig oder verzweigt sein. Spezielle Beispiele für diese Amine sind:

Methylamin  
Äthylamin  
n-Propylamin  
n-Hexylamin  
tert.-Octylamin  
Stearylamin  
Cyclohexylamin  
3-Chlor-2-hydroxypropylamin  
Isopropylamin  
n-Butylamin  
sek.-Butylamin  
Isobutylamin  
tert.-Butylamin  
Benzylamin  
Tris-(hydroxymethyl)-methylamin  
Äthanolamin  
3-Hydroxy-2-methylpropylamin  
Isopropanolamin

Tertiäre Amine mit einem tertiären Stickstoffatom, die mit dem Prekondensat umgesetzt werden können, sind z.B. aliphatische, alicyclische, alkyлароматische, aromatische und heterocyclische Amine. Die aliphatischen Gruppen können eine oder mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen und gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituiert sein. Spezielle Beispiele für

diese Amine sind:

Trimethylamin  
Triäthylamin  
Dimethylstearylamin  
Dimethyldecylamin  
Dimethyloleylamin  
Methyldistearylamin  
(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-dimethylamin  
Didecylmethylamin  
Dimethylmyristylamin  
N,N-Dimethylanilin  
Pyridin  
N,N-Dimethylbenzylamin  
Triäthanolamin  
N,N-Dimethyläthanolamin

Spezielle Beispiele für tertiäre Amine mit zwei tertiären Stickstoffatomen, die mit dem Prekondensat umgesetzt werden können, sind:

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan  
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminopropan  
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminobutan  
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-diaminobutan  
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-diaminohexan  
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diamino-2-propanol  
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-diaminobuten-2  
N,N,N',N'-Tetramethylmethyldiamin  
Bis-(β-dimethylaminoäthyl)-äther

Zur Herstellung des Prekondensats geeignete Lösungsmittel sind z.B. Methanol, Äthanol, 1-Propanol, 2-Propanol und andere polare Lösungsmittel sowie deren Gemische mit Wasser. Das Prekondensat kann auch mit Lösungsmitteln, wie Hexan, Benzol, Toluol oder Xylol, ausgefällt und dann abfiltriert werden.

Die kationischen Polykondensate der Erfindung sind löslich in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen oder Dimethylformamid. Das Molekulargewicht liegt innerhalb weiter Grenzen je nach der Reaktionsfolge und dem Verwendungszweck des Produkts. So kann z.B. das Molekulargewicht der Reaktionsprodukte aus dem Prekondensat und monotertiären Aminen relativ niedrig liegen, z.B. bei etwa 500, während die Molekulargewichte der aus ditertiären Aminen hergestellten Polykondensate bis zu 50 000 und bis zu 500 000 betragen können.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Papier oder Pappe, bei dem ein wässriges Medium, das Cellulosepulpe und andere Bestandteile zur Papierherstellung enthält, auf einem Fourdrinier-Papiersieb zu einem Papierbogen geformt wird, wobei dem wässrigen Medium, bevor es mit dem Papiersieb in Berührung kommt, eines oder mehrere der erfindungsgemäßen Polykondensate zugesetzt werden. Die Polykondensate eignen sich dabei z.B. als Drainage-Hilfsmittel, Herstellungshilfsmittel, Retentionshilfsmittel, Schlichtmittel, die Festigkeit des Papiers bzw. der Pappe verbessernde Mittel und als Kunstharze. Verwendet man die Polykondensate als Hilfsmittel zur Herstellung elektrisch leitender Papiere, so können eine oder mehrere Verbindungen z.B. kontinuierlich der Papiermaschine an geeigneten Stellen zugeführt werden, z.B. im Maschinenkörper, der Gebläsepumpe oder in der oberen Kammer, wobei die Konzentration 0,05 bis 2 %, bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs, beträgt. Diese Verfahrensweise ermöglicht folgende Vor-

teile:

1. erhöhte Produktion pro Fertigungseinheit;
2. verbesserte Herstellungs- und Festigkeitseigenschaften des Papiers bzw. der Pappe;
3. erhöhte Effizienz der Papierherstellung, da die Verluste an Farbstoffen, Feinfasern, Pigmenten, Füllstoffen, Stärke und anderen Papierkomponenten durch die erhöhte Retention dieser Substanzen im Papier bzw. der Pappe minimal gehalten werden;
4. Vermeidung von Problemen der Wasserverschmutzung, da die Polykondensate eine Wiedergewinnung der in den Abwässern der Papierherstellung enthaltenen Materialien ermöglichen.

Die Polykondensate können auch zum Abtrennen gelöster oder fester Stoffe verwendet werden, die in dem abzuleitenden Wasser verblieben sind, auch wenn sich diese Stoffe nicht zur Wiederverwendung eignen, sondern mikrobiologisch zersetzt, verbrannt oder als Abfall gelagert werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Polykondensate eignen sich auch zur Behandlung von zugeführtem Wasser. Sie sind schnell wirksame Ausflockungsmittel, die neben einer verminderten Behandlungszeit eine praktisch vollständige Abtrennung feinteiliger oder gelöster Feststoffe ermöglichen. Auf ähnliche Weise können gelöste oder teilchenförmige Stoffe aus industriellen Abwässern oder Stadtabwässern entfernt werden.

Die Erfindung betrifft daher ferner ein Verfahren zum Ausflocken von Feststoffen aus wässrigen Systemen, bei dem das wässrige System mit einem oder mehreren der Polykondensate in ausreichender

der Menge versetzt wird. Eine vorgegebene wässrige Suspension kann dabei mit einem oder mehreren wasserlöslichen Polykondensaten unter Rühren versetzt werden, um eine gleichförmige Verteilung zu erzielen. Im Anschluß an diese Behandlung setzen sich die ausgeflockten Aggregate ab. Die Menge des zu verwendenden wasserlöslichen Polykondensats ist stark variabel und richtet sich nach der Menge und Art der abzutrennenden teilchenförmigen Stoffe sowie den anderen Komponenten des ionischen Mediums, in denen die Polykondensate und die teilchenförmigen Stoffe enthalten sind. Die Zusatzmenge kann z.B. 0,1 bis 25 ppm, vorzugsweise 0,5 bis 5 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Wasser und teilchenförmigen Stoffen, betragen.

In modernen Abwasserbehandlungsanlagen und anderen industriellen Verfahren ist es oft notwendig, organische und/oder anorganische Feststoffe aus wässrigen Lösungen abzufiltrieren. Die in diesen Systemen suspendierten Feststoffe tragen in vielen Fällen eine negative Ladung. Die stark kationischen Polykondensate der Erfindung werden daher an den Teilchen leicht absorbiert und bewirken so eine Ausflockung und Agglomeration der suspendierten Feststoffe, wodurch deren Abtrennung aus Wasser erleichtert wird.

Die kationische Natur der wasserlöslichen Polykondensate ermöglicht auch eine erhöhte Wirksamkeit wässriger Klebstoffgemische. Dies wird durch Nutzung der stark positiven Ladung der Polykondensate in elektrostatischen Bindungen oder durch Nutzung der nichtpolaren Bindungseigenschaften der Polykondensate gegenüber Klebstoffmaterialien und Oberflächen, die keine ausreichenden Ladungen zur Ausbildung elektrostatischer Bindungen tragen, erreicht. So läßt sich z.B. die Haftung von Polyäthylen auf Papier beträchtlich erhöhen, wenn man den auf das Papier aufgetragenen Klebstoff mit geringen Mengen der erfindungsgemäßen kationischen Polykondensate behandelt.

In der Textilindustrie können dieselben Effekte, die diese Polykondensate bei der Papierherstellung nützlich machen, auf verschiedene Behandlungsverfahren für Baumwolltextilien angewandt werden. Die Affinität der Polykondensate gegenüber Cellulose sowie verschiedenen Farbstoffen, Pigmenten und Appreturen verbessert die Retention der Fasern und erhöht die Widerstandsfähigkeit des behandelten Gewebes bei der Laugerei und anderen Verfahren, die die Wirksamkeit des Baumwolladditivs verringern. Diese Effekte sind bei synthetischen Fasern weniger ausgeprägt, jedoch können die Polykondensate der Erfindung auch für diesen Zweck angewandt werden. Vor allem eignen sich die kationischen Polykondensate zur Antistatikausrüstung von Textilien aus synthetischen oder natürlichen Fasern.

Der Abbau organischer Materialien durch Mikroorganismen ist bekannt. Auch die Inhibierung des Bakterien-, Pilz- und Algenwachstums ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Dabei haben quaternäre Ammoniumverbindungen und ionische Polymerisate Verwendung bei der Behandlung von Wasser gefunden, das in technischen Kühlsystemen und in Schwimmbädern verwendet wird. Es hat sich gezeigt, daß die kationischen Polykondensate der Erfindung bereits in äußerst geringen Konzentrationen wirksam das Bakterien-, Pilz- und Algenwachstum in Wasser verhindern. Die Polykondensate besitzen ausgezeichnete Wirksamkeit gegen Mikroorganismen, ohne übermäßig zu schäumen. Sie sind leicht in Wasser löslich und können auf beliebig gewünschte Konzentrationen verdünnt werden. Ein weiterer Vorteil der Polykondensate ist ihre hohe Lagerbeständigkeit, ihr nicht-korrodierendes Verhalten und ihre relativ geringe Toxizität gegenüber Warmblütern und Menschen. Die zur Bekämpfung von Mikroorganismen angewandte Konzentration kann z.B. 0,5 bis 500 ppm, bezogen auf das Gewicht des behandelten Wassers, betragen.



Die Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

Ein 379 l fassender, mit Glas ausgekleideter Mantelreaktor wird mit 95,3 kg Methanol und 34 kg einer wässrigen Lösung beschickt, die 50 % Monomethylamin enthält. Man verschließt den Reaktor, stellt den Rührer an und kühlt den Mantel mit Wasser von Normaltemperatur (10 bis 20°C). Hierauf werden 101,5 kg Epichlorhydrin mit einer Geschwindigkeit in den Reaktor gefüllt, daß die Reaktionstemperatur zwischen 20 und 40°C liegt. Nach vollständiger Zugabe des Epichlorhydrins wird die Temperatur des Reaktorinhalts 12 Stunden bei 20 bis 40°C gehalten. Während dieser Zeit wird die Chloridionenkonzentration der Lösung analysiert; sie nimmt von 1,7 auf 3,4 % zu. Der Gesamtchloridgehalt der Lösung errechnet sich zu 33,78 %, wobei die Hälfte (16,89 %) in Form von Chloridionen verfügbar ist. Die Methanollösung des teilweise polymerisierten Bis-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-methylamins wird auf 25°C abgekühlt und steht dann für anschließende Reaktionen zur Verfügung. Das erhaltene Produkt ist ein für die Erfindung typisches Prekondensat.

#### Beispiel 2

Ein 5 l fassender Vierhals-Rundkolben, der mit externer Heizung bzw. Kühlung, Thermometer, Rührer, Trockeneis-Kondensator und Tropftrichter ausgerüstet ist, wird mit 1529 g Methanol und 549 g einer wässrigen Lösung beschickt, die 50 % Monomethylamin enthält. 855,3 g Epichlorhydrin werden zu dieser Lösung mit einer Geschwindigkeit getropft, daß die Reaktionstemperatur zwischen 10 und 30°C liegt. Weitere 800 g Epichlorhydrin werden dann mit einer Geschwindigkeit zugegeben, daß die Reaktionstemperatur zwischen 55 und 60°C liegt. Nach vollständiger Epi-

609844/1073

chlorhydrinzugabe wird noch 3 Stunden bei 55 bis 60°C gerührt. Die erhaltene Methanollösung des teilweise polymerisierten Bis-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-methylamins wird auf 25°C abgekühlt und steht dann für weitere Reaktionen zur Verfügung.

#### Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 1 wird unter Verwendung von 1-Propanol als Lösungsmittel wiederholt. Das IR-Spektrum zeigt, daß ein ähnliches Prekondensat wie in Beispiel 1 entsteht.

#### Beispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 1 wird mit geringeren Mengen der Ausgangsverbindungen und unter Verwendung von Äthanol, 2-Propanol und Aceton als organischen Lösungsmitteln wiederholt. Die IR-Spektren zeigen, daß ähnliche Prekondensate wie in Beispiel 1 entstehen.

#### Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 2 wird wiederholt, wobei das Monomethylamin in Form verschiedener, 35 %iger wässriger bis 100 %iger wasserfreier Monomethylaminlösungen eingesetzt wird.

#### Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 2 wird wiederholt, wobei geringere Mengen der Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel verwendet werden und das Monomethylamin durch folgende Amine ersetzt wird:

Äthylamin  
n-Propylamin  
Isopropylamin  
n-Butylamin  
tert.-Butylamin  
tert.-Octylamin  
n-Hexylamin  
Cyclohexylamin  
Äthanolamin  
Benzylamin  
Stearylamin  
Tris(hydroxymethyl)-methylamin  
3-Hydroxy-2-methylpropylamin  
3-Chlor-2-hydroxypropylamin

#### Beispiel 7

Ein 379 l fassender, mit Glas ausgekleideter Mantelreaktor wird mit 111 kg einer Methanollösung beschickt, die 51,4 % des in Beispiel 1 erhaltenen, teilweise polymerisierten Bis(3-chlor-2-hydroxypropyl)-methylamins enthält. Durch Vakuumdestillation werden etwa 40,8 kg Methanol bei einer Temperatur von 40 bis 50°C und einem verminderten Druck von 122 bis 50 Torr abdestilliert. Hierauf wird der Reaktor mit 24 kg Wasser und 46,7 kg einer wässrigen Lösung beschickt, die 59,14 % N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan enthält. Der Reaktorinhalt wird unter Rühren auf 75 bis 95°C erhitzt, bis das Reaktionsgemisch eindickt. Um den Reaktorinhalt zu verdünnen, werden über eine Stunde verteilt 195 kg Wasser in Anteilen von 15 bis 50,8 kg eingeleitet. Zwischen jedem Wasserzusatz läßt man die Reaktionsmasse wieder eindicken. Während der Wasserzugabe wird die Reaktionstemperatur bei 90 bis 95°C gehalten. Nach der letzten Wasserzugabe wird der Reaktorinhalt auf 30 bis 35°C abgekühlt.

609844/1073

Das Endprodukt besitzt eine Viskosität von 1292 cP (gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter). Die Lösungsviskosität nimmt allmählich zu und beträgt nach 24 Stunden 3000 cP. Nach 4 Tagen kommt es schließlich zu einer vollständigen Gelierung.

#### Beispiel 8

Ein 1 l fassender Vierhals-Rundkolben, der mit externer Heizung, Rührer, Thermometer, Kondensator und Tropftrichter ausgerüstet ist, wird mit 260,5 g einer Methanollösung, die 49,75 % teilweise polymerisiertes Bis-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-methylamin enthält, 73,1 g Wasser und 93,6 g einer wässrigen Lösung beschickt, die 67 % N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan enthält. Der Reaktorinhalt wird unter Rühren unter Rückfluß gekocht (75 bis 90°C), worauf man 94,2 g Methanol abdestilliert. Hierauf setzt man 320 g Wasser zu und hält den Reaktorinhalt bei 55 bis 60°C, bis er eine Lösungsviskosität (gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter) von 1500 cP erreicht. Nach weiterer Zugabe von 130 g Wasser wird das Reaktionsgemisch auf 25 bis 30°C abgekühlt und der pH der Lösung durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure auf 4,0 eingestellt. Die Endviskosität beträgt 1575 cP und bleibt auch bei längerem Stehen konstant.

#### Beispiel 9

Ein 1 l fassender Vierhals-Rundkolben, der mit Heizmantel, Rührer, Thermometer, Kondensator und Tropftrichter ausgerüstet ist, wird mit 132,2 g einer wässrigen Lösung, die 96,5 % teilweise polymerisiertes Bis-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-methylamin enthält, 84,5 g Wasser und 112,8 g einer wässrigen Lösung beschickt, die 59,51 % N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan enthält. Der Reaktorinhalt wird 2 Stunden auf 55 bis 80°C er-

609844/1073

ORIGINAL INSPECTED

hitzt, worauf man innerhalb 30 Minuten 250 g Wasser zusetzt. Die Reaktionstemperatur wird weitere 2 Stunden bei 75 bis 80°C gehalten. Die Lösungsviskosität beträgt 90 cP. Hierauf wird das Reaktionsgemisch mit 6,6 g einer wässrigen Lösung versetzt, die 96,5 % teilweise polymerisiertes Bis-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-methyamin enthält, und die Reaktionstemperatur wird 4 Stunden bei 75 bis 80°C gehalten. Dann setzt man 96,6 g Wasser zu und hält den Reaktorinhalt 6 1/2 Stunden bei 60 bis 65°C. Durch Zusatz von 19,6 g konzentrierter Schwefelsäure wird der pH der Lösung auf 4,0 eingestellt. Die Endviskosität beträgt 2029 cP.

#### Beispiel 10

Ein 1 l fassender Vierhals-Rundkolben, der mit Heizmantel, Rührer, Thermometer, Kondensator und Tropftrichter ausgerüstet ist, wird mit 134 g einer wässrigen Lösung, die 97,5 % teilweise polymerisiertes Bis-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-methyamin enthält (hergestellt gemäß Beispiel 1 unter Abdestillieren von Methanol), 123 g Wasser und 63 g einer wässrigen Lösung beschickt, die 98,7 % N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan enthält. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden auf 70 bis 75°C erhitzt und dann mit 320 g Wasser verdünnt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch 10 Stunden auf 60°C erhitzt, wobei die Brookfield-Viskosität von 105 auf 1865 cP zunimmt. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemischs mit 128 g Wasser wird auf 30 bis 35°C abgekühlt. Der pH der Lösung wird durch Zugabe von 16,8 g 96 %iger Schwefelsäure auf 3,85 eingestellt. Die Endviskosität des Produkts beträgt 1280 cP.

#### Beispiel 11

Das Verfahren von Beispiel 8 wird unter Verwendung von Äthanol, 1-Propanol bzw. 2-Propanol als organischen

609844/1073

COPY

Lösungsmitteln wiederholt. Diese Lösungsmittel führen während der Destillation Wasser mit sich, so daß das azeotrop abdestillierte Wasser dem Reaktor wieder zugeführt werden muß. Es werden Produkte erhalten, die in jeder Hinsicht mit dem Produkt von Beispiel 8 vergleichbar sind.

#### Beispiel 12

Das Verfahren von Beispiel 8 wird wiederholt, wobei anstelle des polymeren Bis-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-methylamins entsprechende molare Mengen der folgenden polymeren Bis-(3-chlor-hydroxypropyl)-alkylamine verwendet werden, bei denen die Alkylgruppe folgende Bedeutung hat:

Äthyl  
n-Propyl  
Isopropyl  
n-Butyl  
tert.-Butyl  
3-Chlor-2-hydroxypropyl  
Stearyl  
Benzyl  
Cyclohexyl  
3-Hydroxy-2-methylpropyl  
Tris-(hydroxymethyl)-methyl  
2-Hydroxyäthyl

#### Beispiel 13

Das Verfahren von Beispiel 8 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle von N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan äquivalente molare Mengen der folgenden ditertiären Amine verwendet werden:

609844/1073

COPY



Bis-( $\beta$ -dimethylaminoäthyl)-äther  
 N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminobutan  
 N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-diaminobutan  
 N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-diaminohexan  
 N,N,N',N'-Tetramethylmethyldiamin  
 1,3-Bis-(dimethylamino)-2-propanol  
 N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminopropan

#### Beispiel 14

Das Verfahren von Beispiel 8 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle von N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan vergleichbare molare Mengen an tertiären Aminen verwendet werden, die dem verfügbaren organischen Chlorgehalt des Prekondensats entsprechen. Es werden z.B. folgende tertiäre Amine verwendet:

Triäthylamin  
 Pyridin  
 Trimethylamin  
 Triäthanolamin  
 Dimethyl-C<sub>18</sub> bis C<sub>22</sub>-alkylamine  
 Dimethylbenzylamin  
 3-Chlor-2-hydroxypropyldimethylamin

#### Beispiel 15

Ein 3 l fassender Vierhals-Rundkolben, der mit externer Kühlung, Rührer, Thermometer, Trockeneis-Kondensator und Tropftrichter ausgerüstet ist, wird mit 1200 ml Methanol und 36,8 g wasserfreiem Ammoniak beschickt. Hierauf werden 596 g Epichlorhydrin langsam mit einer Geschwindigkeit zugesetzt, daß die Temperatur zwischen 0 und 25°C liegt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dann langsam wieder auf Raumtemperatur gebracht. Die erhaltene Lösung des teilweise polymerisierten Tris-( $\beta$ -chlor-2-hydroxypropyl)-amins ist für weitere Reaktionen verwendbar.

609844 / 1073

Beispiel 16

Ein 250 ml fassender Dreihals-Rundkolben, der mit externer Heizung, Rührer, Thermometer und Kondensator ausgerüstet ist, wird mit 44,3 g Tris-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-amin, 30 g Wasser und 43,5 g einer wässrigen Lösung beschickt, die 60 % N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan enthält. Der Reaktorinhalt wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei er zu einem weichen wasserlöslichen Gel geliert.

Beispiel 17

Ein 500 ml fassender Vierhals-Rundkolben, der mit externer Heizung bzw. Kühlung, Rührer, Thermometer, Kondensator und Tropftrichter ausgerüstet ist, wird mit 16,0 g einer Methanol-lösung, die 46,2 % Tris-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-amin enthält, 152 g einer Methanollösung, die 39,37 % Bis(3-chlor-2-hydroxypropyl)-dimethylammoniumchlorid enthält, 46,3 g einer wässrigen Lösung, die 59,51 % N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan enthält, und 76 g Wasser beschickt. Der Reaktorinhalt wird auf 75 bis 80°C erhitzt, worauf man 102 g Methanol abdestilliert. Anschließend wird der Reaktorinhalt 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann auf 25°C abgekühlt. Man erhält eine viskose blaßgelbe Lösung.

Beispiel 18

Die erfindungsgemäßen kationischen Polykondensate werden auf ihre Wirksamkeit bei der Zurückhaltung von Titandioxidpigmenten in einer Pulpeprobe nach dem bei K.W. Britt, Mechanisms of Retention During Paper Formation, TAPPI Bd. 56(10) S. 46 - 50 (Oktober 1973) beschriebenen Verfahren geprüft.

Als Ausgangsgemisch wird ein 70/30-Gemisch aus gebleichtem Hartholz- und gebleichtem Weichholz-Kraftzellstoff verwendet, das

609844/1073

in einem Laboratoriums-Valley-Holländer bis zu einer Feinheit von 370 ml (Standard Canadian Freeness) gemahlen worden ist. Hierauf wird die Aufschlammung bis zu einer Konsistenz von 0,6 % verdünnt und mit 10 % Titandioxid, bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs, vermischt.

Die verwendete Vorrichtung ist ein dynamisches Drainage-Gefäß, das mit einem Rührer ausgerüstet ist, der eine kontrollierte Turbulenz und hohe Scherkräfte ermöglicht. Das Drainage-Gefäß besteht aus zwei Teilen. Die Testprobe wird in eine obere Kammer eingebracht, die ein Fassungsvermögen von 1 l. hat. Die Bodenkammer ist eine Luftkammer, die die Probe am Verlassen der oberen Kammer hindert. Die beiden Kammern werden durch ein Sieb getrennt, das mit Elektrolytnickel beschichtet ist und konische Öffnungen von 0,0762 mm Durchmesser in einer Anzahl aufweist, daß die Öffnungsfläche 14,5 % beträgt. Als Rührer wird in der oberen Kammer ein 5,08 cm-Propeller verwendet, der von einem regelbaren Synchronmotor angetrieben wird. Die Rührergeschwindigkeit beträgt in allen Versuchen 1000 U/min.

In den Versuchen werden 500 ml einer 0,6 %igen Zellstoff-TiO<sub>2</sub>-Aufschlammung in der oberen Kammer mit der erforderlichen Menge des Retentionshilfsmittels vermischt. Das Gemisch wird 1 Minute gerührt, worauf man einen Stopfen in der Bodenkammer entfernt, so daß die Probe durch das Sieb filtriert wird. Nachdem 150 ml durch das Sieb gelaufen sind, wird die Probe analysiert. Das Filtrat enthält Zellstoff-Feinteilchen und TiO<sub>2</sub>, die durch das Sieb nicht zurückgehalten worden sind. 100 g des Filtrats werden durch ein Whatman Nr. 42-Papier filtriert. Der TiO<sub>2</sub>-Gehalt der Probe wird durch Veraschen des Filterpapiers bestimmt.

Die prozentuale Retentionsverbesserung wird nach folgender Gleichung errechnet:

609844/1073

$$\text{Retentionsverbesserung (\%)} = \frac{\begin{array}{l} \text{Asche in der} \\ \text{behandelten Probe (g)} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Asche in der unbehandelten} \\ \text{Probe (g)} \end{array}}{\text{Asche in der unbehandelten Probe (g)}} \times 100$$

Dieses Verfahren wird mit den Polykondensaten der Beispiele 7, 8, 9, 12 und 13 durchgeführt. Die Retentionsverbesserung ist in jedem Fall beträchtlich und in den meisten Fällen der mit handelsüblichen Retentions-Hilfsmitteln erzielten Verbesserung überlegen. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Verbesserung der Rückhaltung von Titandioxid

R	Polykondensat R'	R''	X	Zusatzmenge (kg pro t Zellstoff)	prozentuale Retentions- verbesserung
CH <sub>3</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,227	19.2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,681	14.4
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	"	24.7
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	"	6.5
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	"	21.7
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	"	19.1
n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	"	10.6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,227	10.7
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,681	14.5
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	"	27.3
CH <sub>3</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	"	20.4
CH <sub>3</sub>	---	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	"	3.9
CH <sub>3</sub>	---	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	"	28.9
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> , C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	---	---	"	17.6

#### Beispiel 19

Die Ausflockungseigenschaften der kationischen Polykondensate der Erfindung werden mit Hilfe eines Gemischs aus Zellstoff und Ton ermittelt. Hierbei wird folgendes Verfahren angewandt:

Ein 800 ml-Becherglas wird mit 550 ml Wasser und 50 ml einer Aufschlämmung gefüllt, die 0,3 g gemahlene Fichtenzellstoff und 0,5 g Kaolin enthält. Der Zellstoff und der Ton sind vorher mit Hilfe eines Waring-Mischers dispergiert worden. Hierauf wird ein mit 100 U/min drehender Rührer in das Becherglas eingeführt und eine Lösung des zu prüfenden Polykondensats bis zur gewünschten Konzentration zugegeben. Das Gemisch wird 1 Minute gerührt, worauf man den Rührer auf 10 U/min verlangsamt. Die Absetzgeschwindigkeit des Tons und des Zellstoffs werden nach 1 bzw. 5 Minuten geprüft. Anschließend wird der Rührer abgeschaltet und das Gemisch 10 Minuten stehengelassen, bevor nochmals geprüft wird.

Dieses Verfahren wird mit den Polykondensaten der Beispiele 7, 8, 9, 12 und 13 durchgeführt. Alle Polykondensate zeigen ausgezeichnete Sedimentationseigenschaften, die meist den mit handelsüblichen kationischen Ausflockungsmitteln erzielten Ergebnissen überlegen sind.

#### Beispiel 20

Die Wirkung zweier kationischer Polykondensate der Erfindung auf das Wachstum der Algen *Chlorella pyrenoidosa* und *Phormidium inundatum* wird nach dem in Beispiel 2 der US-PS 3 771 989 beschriebenen Verfahren geprüft. Das Polykondensat A wird dadurch hergestellt, daß man Monomethylamin mit 2 Mol Epichlorhydrin zu einem Prekondensat umsetzt, das anschließend wie in Beispiel 7 mit 0,9 Moläquivalenten N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan



umgesetzt wird. Das Polykondensat B wird wie in Beispiel 14 durch Umsetzen eines Monomethylamin-Epichlorhydrin-Prekondensats mit Dimethyltalgalin hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Algeninhibierung durch Polykondensat A und Polykondensat B nach 7 Tagen

Wirkstoffkonzentration (ppm)	Chlorella pyrenoidosa		Phormidium inundatum	
	A	B	A	B
0	4	4	4	4
1	0	0	4	2
3	0	0	1	0
5	0	0	0	0
10	0	0	0	0
15	0	0	0	0
20	0	0	0	0
25	0	0	0	0

Beispiel 21

Die Wirkung der beiden Polykondensate aus Beispiel 20 auf das Wachstum der Pilze Chaetomium globosum und Penicillium roqueforti wird nach dem in der US-PS 3 356 706 beschriebenen Verfahren geprüft, wobei jedoch anstelle der Papierpulpe eine Mineralsalzlösung verwendet wird. Die Mineralsalzlösung enthält folgende Bestandteile:

	g/l
Ammoniumnitrat	3,0
Kaliumhydrogenphosphat	1,0
Kaliumchlorid	0,25
Magnesiumsulfat	0,25
Tween 80	0,5
entsalztes Wasser	auf 1000 ml

Tween 80 ist ein Polyoxyalkylenderivat von Sorbitan-monooleat der ICI America, Wilmington, Delaware.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Inhibierung zweier Pilze durch die kationischen Polykondensate nach 7 Tagen

Pilz	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Wachstum	
		Polykonden- sat A	Polykonden- sat B
Chaetomium globosum	0	4	4
	1	0	4
	3	0	4
	5	0	4
	10	0	2
	15	0	1
	20	0	0
	25	0	0
Penicillium roqueforti	0	4	4
	1	2	4
	3	1	4
	5	0	4
	10	0	4
	15	0	3
	20	0	2
	25	0	0

Beispiel 22

Die Wirkung der beiden Polykondensate von Beispiel 20 auf die prozentuale Abtötung des Bakteriums *Enterobacter aerogenes* wird nach dem Verfahren der US-PS 2 881 070 bestimmt, wobei jedoch anstelle der Papierpulpe eine mit Glucose angereicherte Nährsalzlösung verwendet wird, die folgende Bestandteile enthält:

	<u>g/l</u>
Natriumhydrogenphosphat	3,0
Kaliumdihydrogenphosphat	2,0
Ammoniumchlorid	0,5
Magnesiumsulfat	0,01
Ammoniumsulfat	0,5
Glucose	4,5
entsalztes Wasser	auf 1000 ml

Die Lösung wird vor der Sterilisation mit 1 n Schwefelsäure und nicht durch Zusatz von Puffersalzen auf den gewünschten pH eingestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

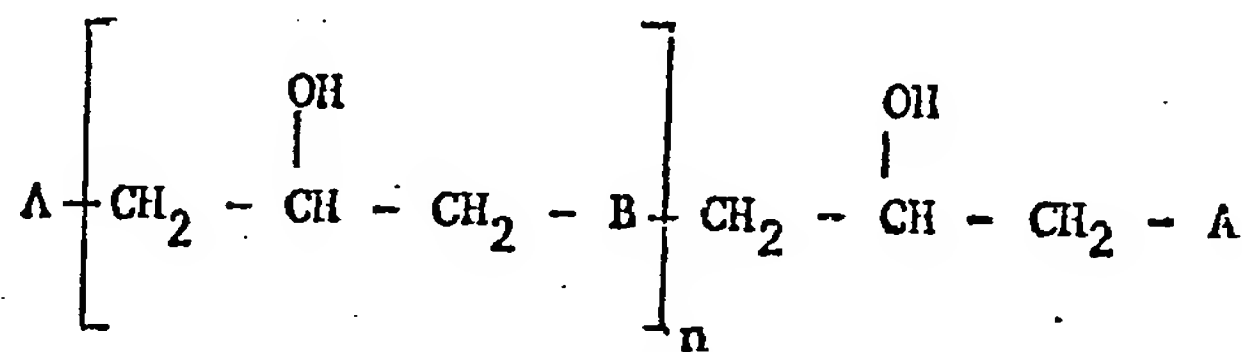
Tabelle 4

Prozentuale Abtötung von *Enterobacter aerogenes* in einem  
Nährsalzsubstrat bei einem pH von 6,0 nach 18 stündiger  
Berührung mit den beiden kationischen Polykondensaten

Wirkstoffkonzentration (ppm)	Abtötungsrate (%)	
	Polykonden- sat A	Polykonden- sat B
0,5	69	0
1	0	13
2	96	56
3	--	25
4	99,5	19
5	--	38
6	--	50
8	99,9	57
10	--	95
20	100	99,99
25	--	100

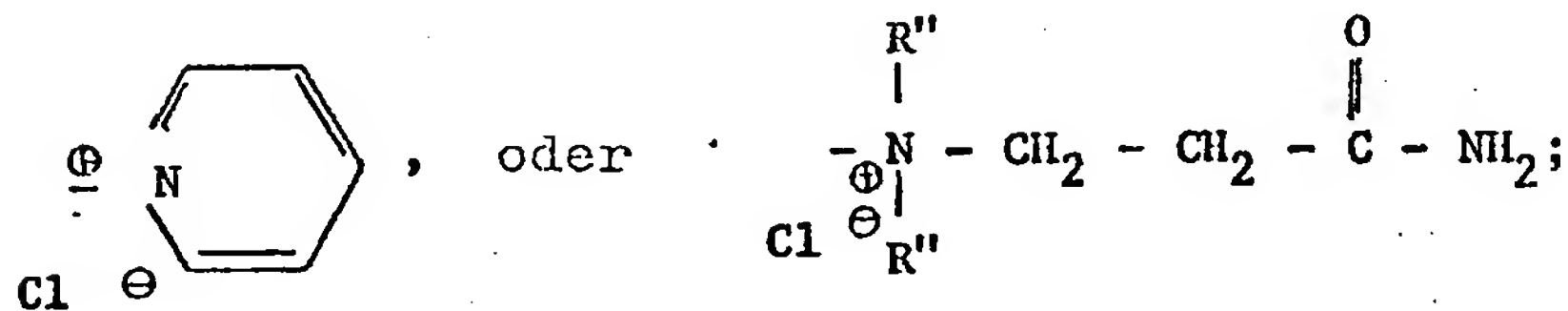
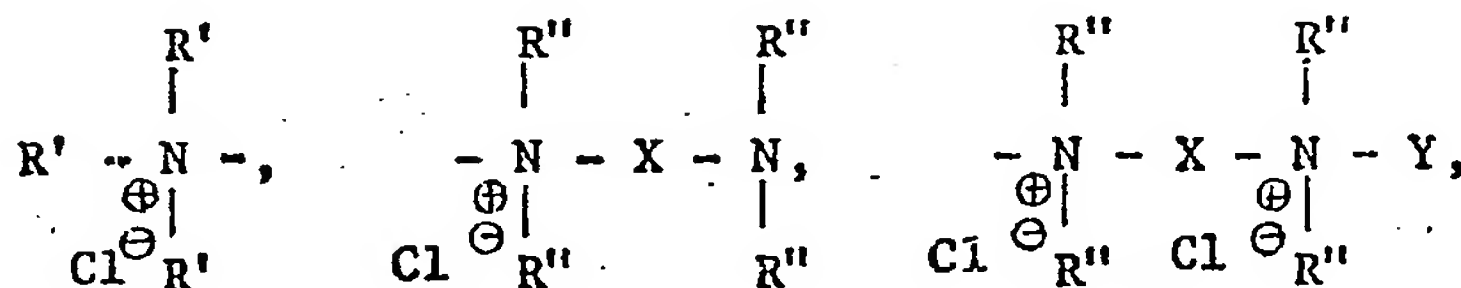
P a t e n t a n s p r ü c h e

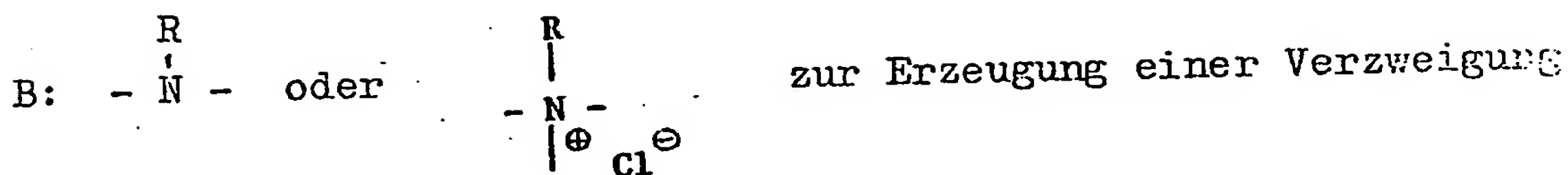
1. Kationische wasserlösliche Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate der Strukturformel



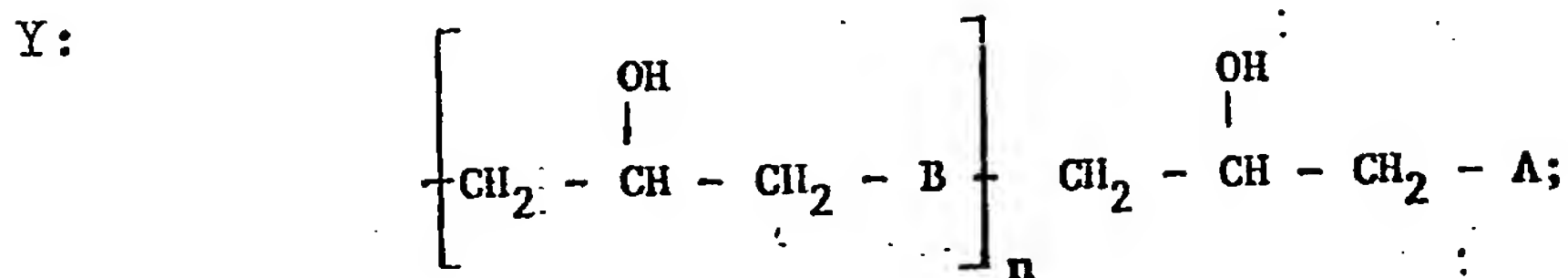
in der n eine ganze Zahl ist und die Reste folgende Bedeutungen haben:

A:

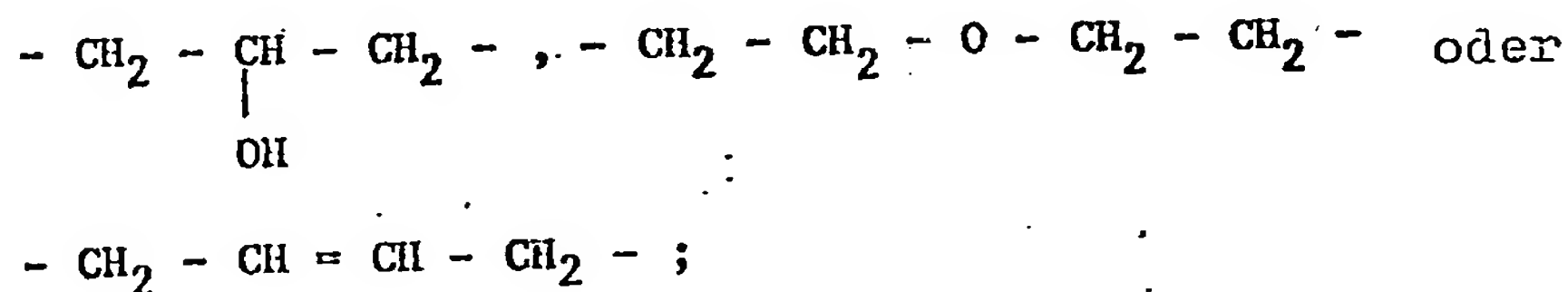




in der Polymerkette



X: eine Polymethylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,



R: eine geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und 0 bis 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, eine geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und einem oder mehreren Chlor- oder Hydroxylsubstituenten, eine alicyclische Gruppe oder eine Alkarylgruppe,

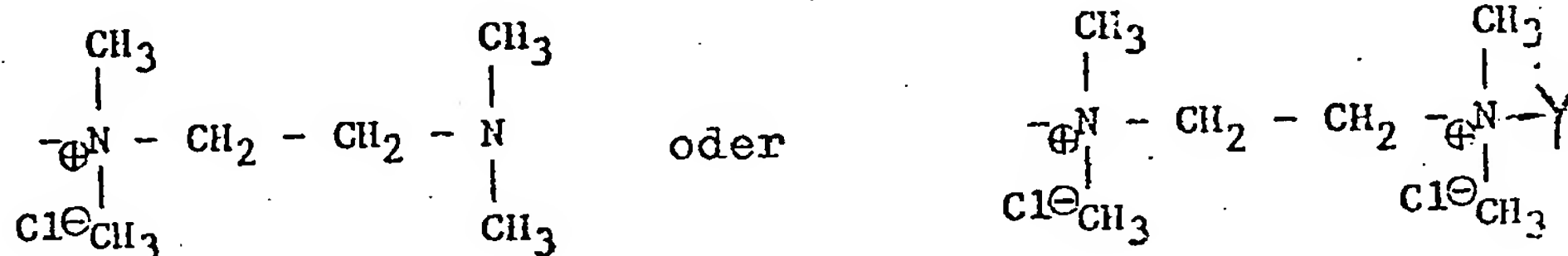
R': unabhängig voneinander jeweils eine geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und 0 bis 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, eine geradkettige oder verzweigte aliphatische



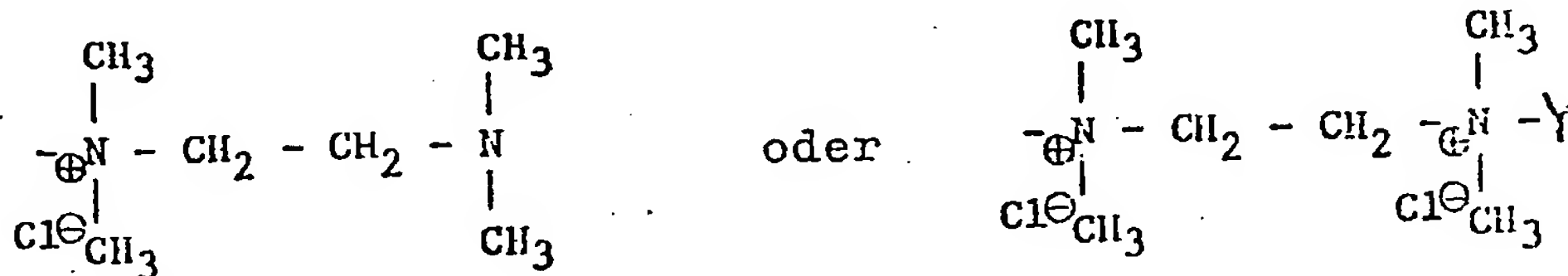
Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und einem oder mehreren Hydroxy- oder Chlorsubstituenten, eine alicyclische Gruppe, eine Alkarylgruppe oder eine Arylgruppe, und

R'' eine geradkettige aliphatische Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, sowie Salze der vorstehend definierten Polymerisate mit tertiären Amingruppen.

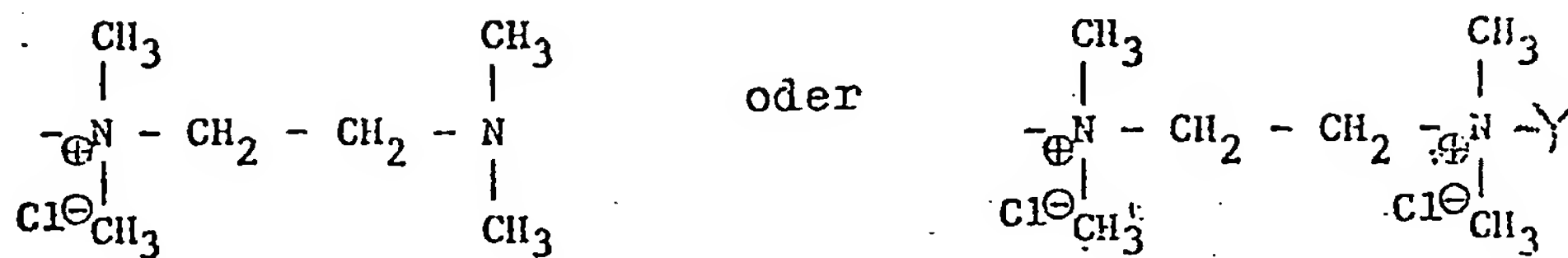
2. Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und A eine der folgenden Gruppen ist:



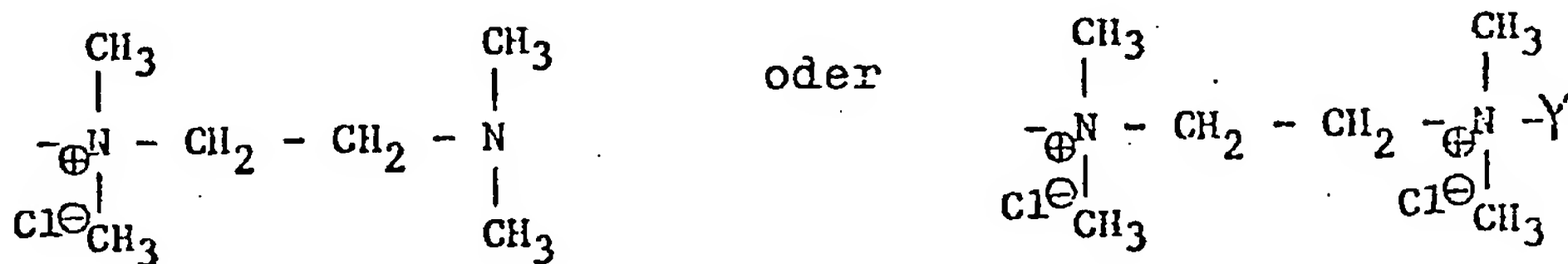
3. Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Methylgruppe und A eine der folgenden Gruppen ist:



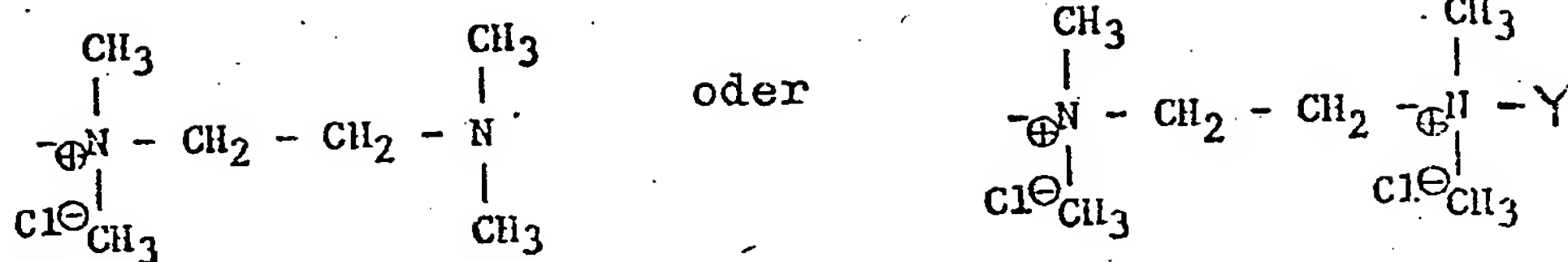
4. Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Äthylgruppe und A eine der folgenden Gruppen ist:



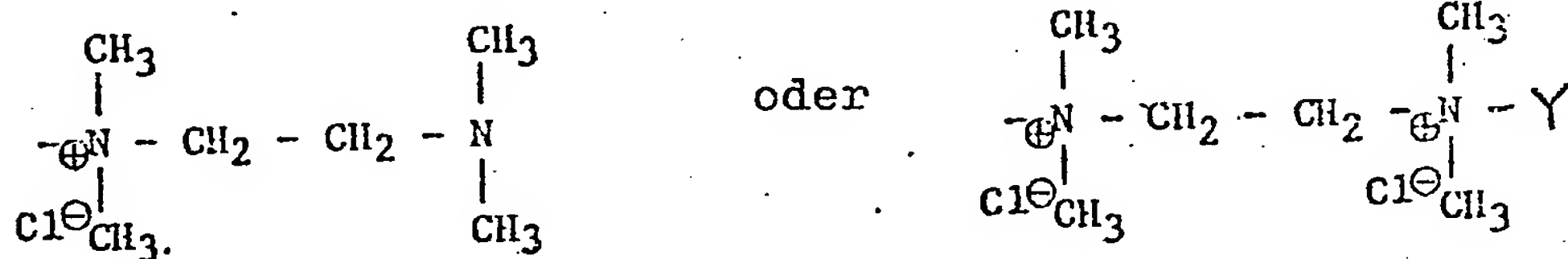
5. Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine n-Propylgruppe und A eine der folgenden Gruppen ist:



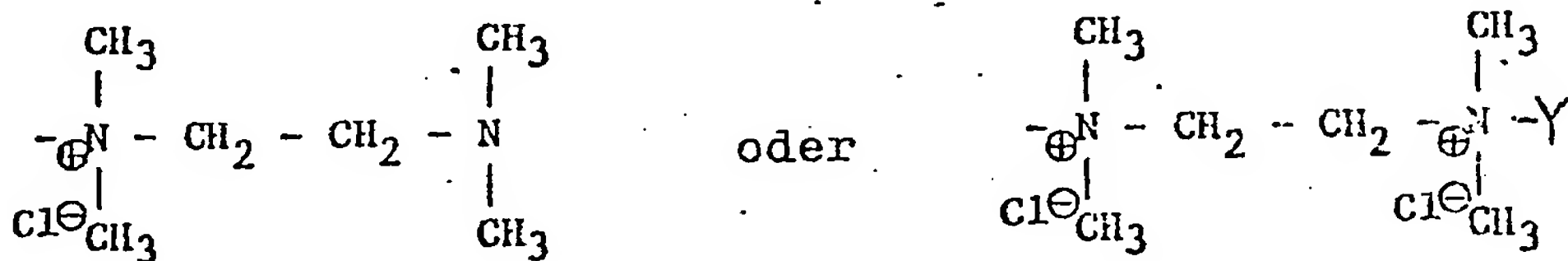
6. Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine 2-Hydroxyäthylgruppe und A eine der folgenden Gruppen ist:



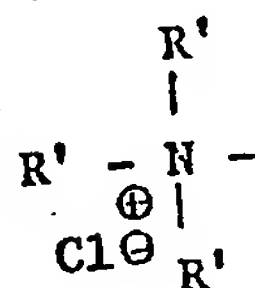
7. Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine 3-Chlor-2-hydroxypropylgruppe und A eine der folgenden Gruppen ist:



8. Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Stearylgruppe und A eine der folgenden Gruppen ist:

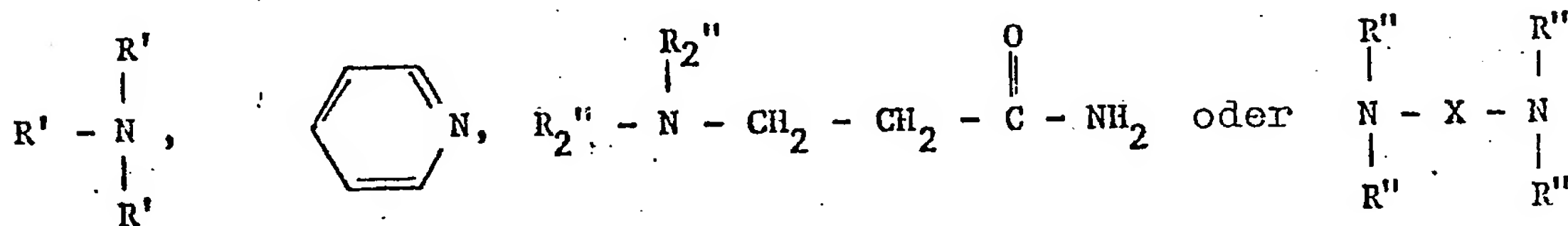


9. Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet -  
zeichnet, daß A eine Gruppe



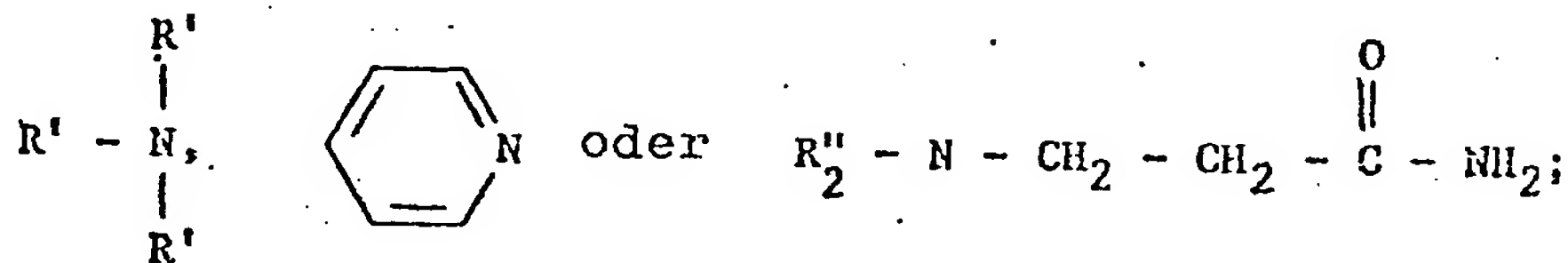
ist, in der die Reste R' die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10. Verfahren zur Herstellung der Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst 1 Mol eines primärenamins der Formel: RNH<sub>2</sub> mit 2 Mol Epichlorhydrin zu einem Prekondensat umsetzt und dieses dann mit einem tertiären Amin der Formel:



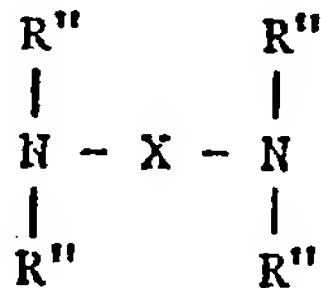
in der R, R', R'' und X die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, umsetzt.

11. Verfahren zur Herstellung der Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst 1 Mol eines primären Amins der Formel:  $\text{RNH}_2$  mit 2 Mol Epichlorhydrin zu einem Prekondensat umsetzt und dieses dann mit einem tertiären Amin der Formel:



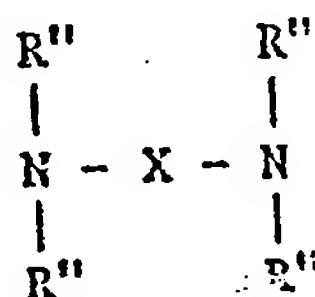
in der R, R' und R'' die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, umsetzt, wobei die molare Menge des tertiären Amins der molaren Menge des organischen Chlors im Prekondensat entspricht.

12. Verfahren zur Herstellung der Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst 1 Mol eines primären Amins der Formel:  $\text{RNH}_2$  mit 2 Mol Epichlorhydrin zu einem Prekondensat umsetzt und dieses dann mit einem tertiären Amin der Formel:



umsetzt, in der R, R'' und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, wobei das Molverhältnis von tertiärem Amin zu primärem Amin im Prekondensat 0,5 bis 0,95 beträgt, und schließlich den pH des Polykondensats mit einer Mineralsäure auf einen Wert von 2 bis 5 einstellt.

13. Verfahren zur Herstellung der Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst 1 Mol eines primärenamins der Formel:  $\text{RNH}_2$  mit 2 Mol Epichlorhydrin zu einem Prekondensat umsetzt und dieses dann mit einem tertiären Amin der Formel:



umsetzt, in der R, R'' und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, wobei das Molverhältnis von tertiärem Amin zu primärem Amin im Prekondensat etwa 1 beträgt, das Polykondensat mit dem Prekondensat in einem Molverhältnis von Prekondensat zu tertiärem Amin von 0,05 bis 0,25 weiter umsetzt und schließlich den pH des Polykondensats mit einer Mineralsäure auf einen Wert von 2 bis 5 einstellt.

14. Verfahren zur Herstellung der Polykondensate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst 1 Mol Monomethylamin mit 2 Mol Epichlorhydrin zu einem Prekondensat umsetzt, dieses in einem Molverhältnis von 0,9 mit N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan umsetzt und

609844/1073



schließlich den pH des Produkts auf einen Wert von 3 bis 4 einstellt.

15. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur schnelleren Abtrennung von Wasser aus wasserhaltigen Faserbahnen bei der Papier- bzw. Pappeherstellung.

16. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verbesserung der Retention der zur Papierherstellung eingesetzten Komponenten in wasserhaltigen Faserbahnen bei der Papier- bzw. Pappeherstellung.

17. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Erhöhung der Festigkeit von Papier bzw. Pappe.

18. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Leimen von Papier bzw. Pappe.

19. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Erzeugung elektrisch leitfähiger Papier- bzw. Pappeoberflächen.

20. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Ausflockungsmittel für wässrige Systeme, die suspendierte oder gelöste Feststoffe enthalten.

21. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur schnelleren Entwässerung wasserhaltiger Schlämme aus Industrieabwässern oder Stadtabwässern.
22. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verbesserung der Klebeigenschaften wasserlöslicher Klebstoffgemische.
23. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verbesserung der Retention von Farbstoffen sowie Wasser- bzw. Flammfestappreturen während des Ausrüstens von Textilien.
24. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Bekämpfung des Algenwachstums in wässrigen Systemen.
25. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Bekämpfung des Bakterienwachstums in wässrigen Systemen.
26. Verwendung der Polykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Bekämpfung des Pilzwachstums in wässrigen Systemen.

609844/1073

ORIGINAL INSPECTED

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**